



XEROGELES DE CARBONO COMPETITIVOS Y A MEDIDA DE LA APLICACIÓN

A. S. Hernández, A. Arenillas, E. G. Calvo, J. Angel Menéndez

Grupo de Microondas y Carbones para Aplicaciones Tecnológicas MCAT

Instituto Nacional del Carbón, CSIC, Apartado 73, E-33011, Oviedo, España

aapunte@incar.csic.es

Resumen: Los xerogeles de carbono son materiales poliméricos que permiten el diseño de sus propiedades, de acuerdo con su aplicación final, mediante el control de los distintos parámetros de síntesis. De esta forma, es posible diseñar el tamaño de los meso/macroporos independientemente de la microporosidad y superficie específica, y adecuar toda la textura porosa a la aplicación final. Son materiales muy puros basados en carbono, sin embargo se puede también diseñar la química superficial para adecuarla a una aplicación concreta, no solo con tratamientos post-síntesis, sino también utilizando los monómeros adecuados de partida para incorporar los heteroátomos deseados (i.e., nitrógeno, metales, etc.). Finalmente, también se pueden obtener con la forma final deseada directamente, sin post-procesos ni adición de ligantes, ya sea en forma de monolito, polvo, granular, esferas, una forma determinada por el usuario final, etc. El principal inconveniente que han tenido estos materiales tradicionalmente, es el coste de su proceso de obtención dando lugar a materiales muy interesantes para la investigación pero poco competitivos en el mercado. Recientemente se ha desarrollado un método de fabricación de estos materiales que permite su obtención a gran escala de forma competitiva, abriendo enormemente las posibilidades de estos materiales.

Palabras clave: Xerogeles de carbono, Síntesis asistida por microondas, Secado, Carbonización, Propiedades texturales, Xerolutions.

1. INTRODUCCIÓN.

Los xerogeles de carbono son materiales carbonosos sintéticos producidos por la reacción de policondensación entre un benceno hidroxilado (resorcinol, fenol, etc.) y un aldehído (formaldehído, furfural, etc.) en un disolvente (agua, metanol, acetona, etc.).

Los xerogeles de carbono poseen una serie de propiedades que los hacen unos materiales con un alto valor añadido. Entre ellas se destacan que son materiales muy puros cuyas propiedades texturales y químicas se pueden diseñar a la medida de cada aplicación, mediante el control de distintos parámetros de síntesis, y se pueden obtener de la forma deseada (polvo, películas, cilindros, esferas, discos, monolitos, según las especificaciones del cliente). Además, presentan una alta porosidad, superficie específica y volumen de poros, una estructura porosa controlada con una estrecha distribución de tamaño de poro, baja resistividad y alta conductividad eléctrica, buenas propiedades térmicas y mecánicas. Estas propiedades hacen que los xerogeles de carbono sean materiales prometedores para varias aplicaciones potenciales, entre las que se encuentran, como material de electrodo para condensadores de doble capa o supercondensadores, materiales adsorbentes para la separación de gases, soporte de catalizadores y para el almacenamiento de hidrógeno.

La síntesis de estos materiales se efectúa en tres etapas fundamentales que son: (i) la reacción sol-gel, donde el polímero se entrecruza y se forma el gel y tienen lugar los procesos de gelación y curado, (ii) el secado del gel saturado de disolvente, (iii) la carbonización del gel

orgánico seco para formar el gel de carbono. Las variables fundamentales que controlan cada una de estas etapas determinan las propiedades del gel de carbono obtenido. Entre estas variables se encuentran: el tipo de precursor y de disolvente utilizado, el pH de la disolución, el tiempo y la temperatura de la gelación y curado, el tipo de secado utilizado (supercrítico, criogénico y subcrítico) y la temperatura de carbonización. Pequeñas variaciones en estas propiedades producen cambios significativos en la estructura y en las propiedades de los geles de carbono.

El secado del gel es una etapa muy importante en el proceso de producción de los geles de carbono debido a que las condiciones de secado permiten obtener geles con diferentes propiedades texturales y con diferente nombre. Así, cuando el secado se realiza en condiciones subcríticas, es decir, por simple evaporación del disolvente, al gel orgánico obtenido se le llama xerogel. Cuando la eliminación del disolvente se realiza a una alta temperatura y presión, es decir, en condiciones supercríticas, al gel de carbono producido se le denomina aerogel; mientras que se conoce como criogel cuando el secado del gel obtenido se realiza en condiciones criogénicas, es decir, cuando el disolvente se congela y se elimina por sublimación. El secado en condiciones subcríticas, es una tecnología sencilla, rápida y de bajo coste, pero aún así, son necesarias 24 h para la eliminación total del disolvente, que hay que sumar a otras 72 h necesarias para que las etapas de gelación y curado se lleven a cabo. A pesar de sus ventajas esta tecnología es la menos utilizada debido a que se puede producir un colapso de la estructura del xerogel.

Por otra parte, los métodos de secado supercrítico y criogénico permiten obtener geles con una alta porosidad, sin embargo, su aplicación a escala industrial es difícil debido a que ellos utilizan equipos sofisticados y caros, son laboriosos y se requiere de varios días para el secado del gel orgánico.

La carbonización del gel orgánico seco constituye otra etapa muy importante del proceso de obtención de geles de carbono debido a que durante dicho proceso se modifica la textura porosa del gel orgánico, al desprenderse su materia volátil, y el gel de carbono desarrolla, fundamentalmente, su microporosidad.

En el proceso de carbonización, las partículas de gel orgánico se calientan, a una velocidad determinada, desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de carbonización, que generalmente se encuentra en el rango entre 600 y 1050°C, aunque temperaturas más altas también se han utilizado. Las partículas de xerogel se mantienen a la temperatura de carbonización durante un tiempo determinado, hasta que se completa el proceso y se obtiene el gel de carbono. La temperatura de carbonización ejerce una influencia significativa sobre las propiedades químicas y texturales del gel de carbono obtenido así como sobre su rendimiento. Por otra parte, en el proceso de carbonización tradicionalmente se utilizan bajas velocidades de calentamiento ($< 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$) de las partículas del gel orgánico y en ocasiones se han utilizado varias etapas de calentamiento, a diferentes velocidades (1.7 y $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$). Estas bajas velocidades de calentamiento así como el calentamiento por etapas hacen más difícil y complicado el proceso de carbonización, con tiempos mayores para alcanzar la temperatura de carbonización deseada y, por consiguiente, para la obtención de los geles de carbono. Por lo tanto, constituyen un obstáculo para el método de producción de los geles de carbono y para su implementación a escala industrial. Por ello, se hace necesario disminuir el tiempo requerido para alcanzar la temperatura de carbonización y simplificar el proceso de carbonización para de esta forma hacer a los geles de carbono más competitivos respecto a otros materiales, como por ejemplo los carbones activos.

En resumen, para la implementación a escala industrial del método de producción de los geles de carbono se hace imprescindible disminuir el tiempo de síntesis (tiempo requerido para que las etapas de gelación, curado y secado tengan lugar) así como el tiempo requerido para alcanzar la temperatura de carbonización.

2. SÍNTESIS ASISTIDA POR MICROONDAS DE XEROGELES ORGÁNICOS.

Nuestro grupo de investigación ([Microondas y Carbones para Aplicaciones Tecnológicas, MCAT](#)) ha desarrollado una tecnología alternativa y competitiva que permite realizar la síntesis de los xerogeles de carbono en tan solo 6 – 7 horas, un 75% más rápida que otros métodos de síntesis, con propiedades químicas y

texturales similares a los producidos por métodos convencionales. En esta tecnología las etapas de gelación, curado y secado se realizan en un horno microondas, a presión atmosférica y bajas temperaturas ($< 100^{\circ}\text{C}$).

La principal ventaja de esta tecnología es que permite la obtención de los xerogeles orgánicos de una forma rápida, sencilla y económica, en un solo equipo y en condiciones ambientales, así como que permite el diseño de las propiedades del material, mediante el control de distintos parámetros de síntesis.

Esta tecnología ha sido patentada [1] y es explotada por “[Xerolutions](#)”, una *spin-off* creada para la producción de xerogeles de carbono a escala industrial. Su objetivo principal es la producción de xerogeles de carbono, mediante la radiación microondas, con propiedades químicas y texturales adaptadas a las necesidades de cada cliente.



3. CARBONIZACIÓN DE XEROGELES ORGÁNICOS.

Un estudio reciente [2] del proceso de carbonización de xerogeles orgánicos sintetizados en un horno microondas ha puesto de manifiesto que es posible realizar el proceso de carbonización a velocidades de calentamiento más altas (hasta $50^{\circ}\text{C min}^{-1}$) que las que se utilizan tradicionalmente para obtener los xerogeles de carbono ($< 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$) sin que se vea afectada la superficie específica BET, la estructura porosa y el rendimiento de los xerogeles de carbono, tal como se puede observar en la Figura 1.

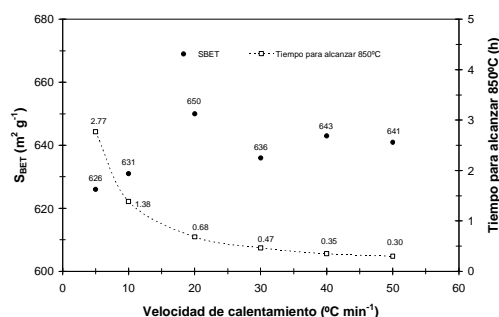


Figura 1. Variación de la superficie específica BET de los xerogeles de carbono, y del tiempo para alcanzar la temperatura de carbonización de 850°C , con la velocidad de calentamiento del horno.

La utilización de velocidades de calentamiento más altas ($50^{\circ}\text{C min}^{-1}$) durante el proceso de carbonización

de los xerogeles orgánicos hace que los xerogeles de carbono se puedan obtener en un tiempo mucho menor (casi un 90% menos), tal como se muestra en la Figura 1, que el requerido por los métodos convencionales (bajas velocidades de calentamiento a $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$), con el correspondiente ahorro de energía y de tiempo. Este ahorro de tiempo hace más competitivo el método de producción de los xerogeles de carbono.

Por otra parte, se ha diseñado y construido una planta piloto para la producción de xerogeles de carbono a una escala mayor que en el laboratorio. Dicha planta permitirá realizar el estudio de la pirólisis rápida de los xerogeles orgánicos y la obtención de xerogeles de carbono en menos tiempo.

4. PRINCIPALES RESULTADOS OBTENIDOS.

Los principales resultados obtenidos por nuestro grupo de investigación en el campo de la síntesis de xerogeles de carbono y sus aplicaciones se resumen a continuación:

i) Etapa de síntesis

La meso y macroporosidad se pueden diseñar sin modificar la microporosidad [3], tal como se puede observar en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades texturales de las muestras

	$S_{\text{BET}}^a (\text{m}^2 \text{g}^{-1})$	$V_{\text{micro}}^a (\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$	$d_{\text{micro}}^a (\text{nm})$	$V_{\text{meso}}^b (\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$	$d_{\text{meso}}^b (\text{nm})$	$V_{\text{macro}}^b (\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$
X70	630	0.24	0.8	0.10	70.4	0.57
X50	646	0.25	1.2	0.39	53.2	0.65
X40	637	0.25	0.9	0.87	40.0	0.32
X9	648	0.26	1.1	0.30	8.7	-

a - Obtenido a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N_2 .

b - Obtenido por porosimetría de mercurio.

La microporosidad también se puede incrementar [4], como se ver en la Tabla 2.

Tabla 2. Propiedades texturales de las muestras

Muestra	$\rho_{\text{He}} (\text{g cm}^{-3})$	$S_{\text{BET}}^a (\text{m}^2 \text{g}^{-1})$	$V_{\text{micro}}^a (\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$	$d_{\text{micro}}^a (\text{nm})$	$d_{\text{meso}}^b (\text{nm})$
X9	1.80	648	0.26	1.1	8.7
X9-A	2.45	1861	0.68	1.2	7.6

a - Obtenido a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N_2 .

b - Obtenido por porosimetría de mercurio.

La determinación del punto de gelación, tiempo en el que la disolución pierde fluidez, permite un mejor control del proceso de gelación, lo que es necesario para

producir materiales directamente, sin ligantes, con un conformado determinado [5].

ii) Etapa de secado

El método de secado en microondas resultó ser un método efectivo, sencillo y rápido, con el que se simplifica la etapa de secado, se reduce de forma significativa el tiempo de secado y se mantiene el control de las propiedades texturales [6,7].

iii) Etapa post-síntesis

La activación de xerogeles de carbono con energía microondas [8] posibilitó la obtención de un xerogel de carbono activado con una superficie específica BET de $2166 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ en un tiempo de activación de tan solo 6 minutos, tal como se ilustra en la Tabla 3.

Tabla 3. Propiedades texturales del xerogel de carbono activado en microondas

$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \text{g}^{-1})$	$V_{\text{micro}} (\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$	$V_{\text{meso}} (\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$
2166	0.76	0.65

iv) Aplicaciones

Los xerogeles de carbono, obtenidos siguiendo la tecnología patentada por nuestro grupo de investigación, han sido utilizados en las siguientes aplicaciones:

- Almacenamiento de H_2 , en condiciones mucho más moderadas de temperatura y presión que otras tecnologías de almacenamiento. Gracias a la porosidad a medida y la posibilidad de dopaje con níquel [9]

- Supercondensadores, como material activo en los electrodos. Gracias a la porosidad a medida del electrolito utilizado y la buena conductividad de estos materiales [10,11]

- Separación de gases, gracias a la buena combinación de porosidad adecuada, química superficial y posibilidad de obtención directa en forma de esferas, siendo materiales adecuados para el relleno de columnas de tratamiento de gases [12]

5. CONCLUSIONES.

La tecnología de síntesis asistida por microondas desarrollada para la obtención de xerogeles orgánicos constituye una tecnología alternativa a los métodos convencionales de obtención de geles de carbono. Dicha tecnología permite obtener xerogeles orgánicos de una forma más rápida (75% más rápido que los métodos convencionales) y competitiva, con propiedades químicas y texturales adaptadas a las necesidades de cada cliente y similares a la de los geles orgánicos producidos por métodos convencionales.

La realización del proceso de carbonización de los xerogeles orgánicos a velocidades de calentamiento más altas ($50^{\circ}\text{C min}^{-1}$) que las que se utilizan tradicionalmente ($5^{\circ}\text{C min}^{-1}$) permite reducir el tiempo

en un 90%, haciendo más rápido y competitivo el método de producción de los xerogeles de carbono.

La combinación de ambas técnicas permite disminuir significativamente el tiempo requerido para obtener los xerogeles de carbono, lo que constituye un paso muy importante para la implementación a escala industrial del método de producción de los geles de carbono.

6. REFERENCIAS

- [1] Arenillas, A.; Menéndez, J.A.; Zubizarreta, L.; Calvo, E.G. Procedimiento para la obtención de xerogeles orgánicos de porosidad controlada. Patente Española ES-200930256, 2009.
- [2] Hernández, A.S.; Calvo, E.G.; Arenillas, A.; Menéndez, J. A. *Influencia de la temperatura y velocidad de calentamiento en la carbonización de xerogeles de carbono sobre el desarrollo de su microporosidad*. XI Reunión del Grupo Español del Carbón, Badajoz, España, 183, 2011.
- [3] Calvo, E.G.; Ania, C.O.; Zubizarreta, L.; Menéndez, J.A.; Arenillas, A. *Energy and Fuels*, 24, 3334, 2010.
- [4] Calvo, E.G.; Juárez-Pérez, E.J.; Menéndez, J.A.; Arenillas, A. *Journal of Colloid and Interface Science*, 357, 541, 2011.
- [5] Juárez-Pérez, E.J.; Calvo, E.G.; Arenillas, A.; Menéndez, J.A. *Carbon*, 48, 3293, 2010.
- [6] Zubizarreta, L.; Arenillas, A.; Menéndez, J.A.; Pis, J.J.; Pirard, J.P.; Job, N. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354, 4024, 2008.
- [7] Zubizarreta, L.; Arenillas, A.; Domínguez, A.; Menéndez, J.A.; Pis, J.J. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354, 817, 2008.
- [8] Calvo, E.G.; Ferrera-Lorenzo, N.; Menéndez, J.A. . Arenillas, A. *Microporous and Mesoporous Materials*. (Enviada)
- [9] Zubizarreta, L.; Menéndez, J.A.; Job, N.; Marco-Lozar, J.P.; Pirard, J.P.; Pis, J.J.; Linares-Solano, A.; Cazorla-Amorós, D.; Arenillas, A. *Carbon*, 48, 2722, 2010.
- [10] Lufrano, F.; Staiti, P.; Calvo, E.G.; Juárez-Pérez, E.J.; Menéndez, J.A.; Arenillas, A. *International Journal of Electrochemical Science*, 6, 596, 2011.
- [11] Fernández, P.S.; Castro, E.B.; Real, S.G.; Visintin, A.; Arenillas, A.; Calvo, E.G.; Juárez-Pérez, E.J. ; Menéndez, J.A.; Martins, M.E. *Journal of Solid State Electrochemistry* 16, 1067, 2012.
- [12] Menéndez, J.A.; Juárez-Pérez, E.J.; Ruisánchez, E.; Calvo, E.G.; Arenillas, A. *Carbon* (Aceptada).